

03 DEC. 2004

ACKNOWLEDGEMENT RECEIPT  
 DATE: 17 FEB 2005  
 WIPO PCT



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle  
 Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
 CONFORMÉMENT À LA  
 RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
 NATIONAL DE  
 LA PROPRIÉTÉ  
 INDUSTRIELLE

SIEGE  
 26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
 75800 PARIS cedex 08  
 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livreVI

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B14506 PM - DD2658	

### 1 NATURE DE LA DEMANDE

Demande de brevet

### 2 TITRE DE L'INVENTION

DISPOSITIFS A EMISSION DE CHAMP.

### 3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE

Pays ou organisation      Date      N°

### 4-1 DEMANDEUR

Nom	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Rue	31-33, rue de la Fédération
Code postal et ville	75752 PARIS 15ème
Pays	France
Nationalité	France
Forme juridique	Etablissement Public de Caractère Scientifique, Technique et Indu

### 5A MANDATAIRE

Nom	LEHU
Prénom	Jean
Qualité	Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068
Cabinet ou Société	BREVATOME
Rue	3, rue du Docteur Lancereaux
Code postal et ville	75008 PARIS
N° de téléphone	01 53 83 94 00
N° de télécopie	01 45 63 83 33
Courrier électronique	brevets.patents@brevalex.com

### 6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS

	Fichier électronique	Pages	Détails
Texte du brevet	textebrevet.pdf	14	D 9, R 4, AB 1
Dessins	dessins.pdf	2	page 2, figures 10, Abrégé: page 1, Fig.4
Désignation d'inventeurs			
Pouvoir général			

**7 MODE DE PAIEMENT**

Mode de paiement	Prélèvement du compte courant
Numéro du compte client	024

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Etablissement immédiat

9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	15.00	225.00
Total à acquitter	EURO			545.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITE

### Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet :

Demande de CU :

<b>DATE DE RECEPTION</b>	2 décembre 2003	
<b>TYPE DE DEPOT</b>	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: <input checked="" type="checkbox"/>
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>	0350953	Dépôt sur support CD:
<b>ATTRIBUE PAR L'INPI</b>		
<b>Vos références pour ce dossier</b>	B14506 PM - DD2658	

#### DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

#### TITRE DE L'INVENTION

DISPOSITIFS A EMISSION DE CHAMP.

#### DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

#### EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	2 décembre 2003 13:21:21
Empreinte officielle du dépôt	56:88:3D:44:86:0F:03:EF:75:AC:32:A3:B3:94:A6:B5:8A:73:AE:CE

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL  
 INSTITUT 28 bis, rue de Saint Petersbourg  
 NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08  
 LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04  
 INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

DISPOSITIFS A EMISSION DE CHAMP  
DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE ET ART ANTERIEUR

5 L'invention concerne la réalisation de dispositifs de type « micro-triodes », mais aussi la réalisation de sources d'électrons à émissions de champ.

10 Les sources d'électrons plates ont de nombreuses applications, telles que les écrans ou les sources d'électrons pour la photolithographie. Les structures utilisées pour extraire les électrons sont de deux types. Ce sont :

15 - soit des structures collectives, c'est-à-dire qu'un ensemble 3 d'émetteurs est commandé par une électrode commune. Cette électrode est soit la grille 8 de commande d'une structure triode 6 (figure 1, sur laquelle les références 5 et 7 désignent respectivement une cathode et une anode), soit l'anode 10 d'un système 20 diode 12 (figure 2, la référence 13 désignant une cathode),

25 - soit des structures triodes individuelles, où chaque émetteur 14 est commandé par une grille individuelle 16 (figure 3, avec cathode 15 et anode 17).

30 Dans le premier type, les émetteurs sont couplés. La densité maximum d'émetteurs pouvant fonctionner est de l'ordre de  $1/h^2$  où  $h$  est la hauteur du nano-tube. On ne peut donc obtenir une densité arbitrairement grande d'émetteurs fonctionnant sur la surface que si  $h$  est très petit, ce qui conduit à des

seuils d'émission électronique prohibitifs (le seuil est proportionnel au rapport hauteur sur rayon du nanotube).

5 Dans le deuxième cas, chaque émetteur est isolé dans une cavité. La densité des émetteurs est donc fixée par la taille du dispositif élémentaire que l'on sait réaliser. La limite est fournie par les dispositifs de photolithographie utilisés. Plus la résolution est grande, plus la surface du dispositif réalisable est petite et plus le dispositif est 10 coûteux.

15 Pour des applications comme la photolithographie à haute résolution il serait intéressant de disposer de sources d'électrons à forte densité d'émetteurs, pour réaliser un masque émetteur d'électrons tel que décrit dans le brevet de Wong Bong Choi (US2002-0182542). Cette demande de brevet divulgue l'utilisation d'émetteurs en carbone dans une structure de type diode. De ce fait, les émetteurs sont tous 20 couplés, avec les inconvénients déjà décrits. Par ailleurs, il n'y a aucun système permettant le contrôle de l'émission des émetteurs individuels. Aussi, une bonne uniformité de l'émission est difficile avec un tel dispositif.

25 Le but de l'invention est de proposer un nouveau type de source d'électrons à émission de champ.

Il se pose également le problème de trouver une nouvelle structure de dispositif d'émission à effet de champ, permettant une densité élevée d'émetteurs.

30 Un autre problème est de trouver une structure permettant un contrôle des émetteurs

individuels, notamment lorsque la densité d'émetteurs est élevée.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

5 L'invention concerne une matrice ou un réseau d'émetteurs, réalisable sans utiliser de photolithographie à haute résolution, et donc compatible avec une fabrication en grande surface et un coût raisonnable.

10 L'invention concerne un dispositif à émission de champs, ou un dispositif émetteur d'électrons, comportant :

- une cathode,

15 - une couche isolante poreuse, dont les pores contiennent des émetteurs d'électrons, par exemple des nanotubes,

- une couche conductrice, dite couche de grille.

20 L'invention concerne également un procédé de réalisation d'un dispositif émetteur d'électrons ou à émission de champ, comportant :

- La formation d'une cathode, par exemple en nitrure de titane, ou en molybdène, ou en chrome, ou en nitrure de tantale,

25 - La formation d'une couche isolante poreuse,

- La formation d'une couche conductrice, dite couche de grille,

30 - La formation d'émetteurs d'électrons dans les pores de la couche isolante.

Une couche résistive, par exemple en silicium amorphe, peut être disposée entre la cathode et la couche isolante poreuse, afin d'uniformiser le courant émis.

5 Les émetteurs d'électrons peuvent être en carbone, la couche isolante poreuse pouvant être en alumine.

Selon un mode de réalisation, les pores sont réalisés par anodisation de la couche d'aluminium.

10 Un catalyseur, par exemple en nickel, ou en fer, ou en cobalt, ou en oxyde de ces matériaux peut être réalisé sous forme de couche, entre la cathode et la couche isolante, ou bien au fond des pores après formation de ceux-ci.

15 Avantageusement, la couche de grille comporte un bicouche métallique, par exemple Palladium-chrome ou Palladium-molybdène.

#### BREVE DESCRIPTIION DES FIGURES

20 - Les figures 1 à 3 représentent des dispositifs connus de l'art antérieur,

- La figure 4 représente une illustration d'un dispositif selon l'invention,

25 - Les figures 5A-5C et 6A-6C représentent des étapes de procédés de réalisation de dispositifs selon l'invention.

#### EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION DE L'INVENTION

Un dispositif selon l'invention est 30 représenté en coupe sur la figure 4.

Un tel dispositif comprend d'abord, en partant d'un substrat 20, une première couche conductrice 22, dite aussi conducteur cathodique.

Eventuellement, une couche résistive 24 5 assure la constance du courant émis pour chaque émetteur ou une certaine uniformisation des courants entre émetteurs voisins.

Une couche isolante 26 présente une certaine porosité. Des émetteurs 29 sont localisés dans 10 les pores de cette couche isolante. Ces émetteurs peuvent être des nanotubes ou des nanofibres, réalisés en un matériau émissif, par exemple en carbone ou en métal (molybdène, ou palladium, par exemple) ou en matériau semi-conducteur (silicium par exemple).

15 Enfin, une deuxième couche 28 conductrice constitue la grille de commande des émetteurs.

Cet ensemble émetteur ou source d'électrons constitue, avec une anode 17, comme illustré sur la 20 figure 3, une structure de type triode. Il est ainsi constitué un ensemble de nanotriodes.

Ce dispositif élémentaire est réalisable de façon collective sur un substrat de grande dimension par rapport à la taille caractéristique de chaque triode.

25 Un premier exemple détaillé de réalisation d'une structure selon l'invention va être donné en liaison avec les figures 5A à 5C.

Une couche 30 de conducteur cathodique est réalisée en TiN ou en un autre matériau conducteur, par 30 exemple en molybdène (Mo), ou en chrome (Cr), ou en nitrure de tantale (TaN). L'épaisseur de la couche 30

est comprise entre 10nm et 100nm, elle est par exemple de l'ordre de 60nm.

On dépose, sur cette couche 30, une couche 32 résistive, d'épaisseur par exemple comprise entre 5 500 nm et 1 µm. Cette couche 32 est par exemple une couche de silicium amorphe, qui peut être déposée par pulvérisation cathodique ou par CVD. Cette couche permet de limiter le courant émis par les émetteurs individuels afin de rendre l'émission uniforme.

10 Sur cette couche 32 est déposée, par évaporation, une couche 34 de catalyseur, par exemple du Nickel ou du Fer ou du Cobalt ou une couche d'oxyde de ces matériaux. L'épaisseur de cette couche 34 est typiquement comprise entre 1nm et 10nm.

15 Il est ensuite procédé à un dépôt d'aluminium 36, par exemple par évaporation. Son épaisseur est typiquement de l'ordre de 100nm à 700nm.

Cette couche d'aluminium est anodisée : une couche isolante est donc réalisée, par anodisation de 20 la couche d'aluminium, en utilisant par exemple un procédé en deux temps comme décrit dans la publication de H. Masuda (Jpn. J. Appl. Phys. Vol 35 (1996, pp L126-129) .

A la fin du procédé d'anodisation, on 25 obtient des pores 40 (figure 5B), de diamètre de l'ordre de quelques nanomètres, par exemple compris entre 5nm et 25 nm.

Ces pores ne sont pas connectés à la couche 30 conductrice 32. Pour faire cette connexion (figure 5C), et contrôler le diamètre des pores, l'alumine 36 est

gravée, par exemple avec de l'acide phosphorique, diluée à 5%.

Il est ensuite procédé au dépôt, sous incidence oblique, du métal 38 de grille (figure 5C).

5 Pour éviter le rebouchage des pores l'épaisseur déposée  $e$  est de préférence du même ordre de grandeur que le diamètre  $d$  des pores. Pour éviter ce rebouchage on peut aussi employer un bicouche métallique composé de Palladium (qui a un angle de 10 fermeture très faible) et d'un deuxième métal, tel que le chrome ou le molybdène, qui ne catalyse pas la réaction de croissance des nanotubes.

On procède ensuite à une mise en goutte du catalyseur, par recuit. Le catalyseur au fond des trous 15 est en fait ainsi réduit. Cette réduction se fait soit en présence d'une pression partielle d'hydrogène (typiquement quelques 100mTorr), soit est assistée par un plasma RF d'hydrogène.

Il est ensuite procédé à la formation des 20 émetteurs, en l'espèce une croissance de nano-tubes ou de nanofibres, par exemple en carbone. On peut utiliser, pour réaliser les nanotubes, soit une méthode de croissance catalytique pure (par exemple le dépôt se fait à 600°C en présence d'acétylène à une pression de 25 quelques 100mTorr), soit une méthode de croissance catalytique avec plasma RF. La température de dépôt est alors typiquement de 500°C, la puissance RF de 300 W, le gaz réactif étant un mélange H<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> avec 5% d'acétylène, le tout sous une pression totale de 30 100mTorr.

Si la croissance est réalisée par CVD, on ajoute, pour obtenir des tubes de longueur uniforme, un bain d'ultrasons après dépôt, pour couper les tubes au niveau de la grille.

5 Un deuxième exemple est illustré sur les figures 6A-6C.

Il est procédé sensiblement de la même manière que dans l'exemple 1, mais sans dépôt préalable de couche de catalyseur : on obtient donc d'abord la 10 structure de la figure 6A, avec une couche 30 de conducteur cathodique, une couche 32 résistive, et une couche 36 d'alumine, puis d'alumine avec des pores 40.

Un catalyseur 44 est déposé par 15 électrodepositon, après l'étape de l'ouverture des pores 40 dans l'alumine (figure 6B). Il peut aussi être réalisé par dépôt d'agrégats, ou par évaporation. Ce catalyseur forme donc une couche 44 au fond des pores, mais aussi une couche 45 sur la partie supérieure de la couche d'alumine 36, à la périphérie des ouvertures des pores 40.

Un dépôt métallique sous incidence permet de réaliser la grille 48. Celle - ci recouvre la couche 45 de catalyseur.

25 Il est ensuite procédé à la formation des émetteurs, comme déjà indiqué ci-dessus dans le cadre du premier exemple.

Dans les deux exemples, on obtient une 30 structure identique à celle de la figure 4. Dans une autre variante, on peut, après formation des pores, faire croître dans ces pores des fils de silicium selon

des techniques connues. On peut également procéder à un dépôt, par exemple un dépôt électrochimique d'un métal émissif comme le molybdène, le palladium ou l'or pour former un émetteur métallique.

5           Une structure selon l'invention permet de former un dispositif d'émetteurs individuels, mais avec une grande densité puisque les pores formés ont un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres.

10          Un dispositif émetteur selon l'invention pourra être muni de moyens pour porter la cathode 22, 30 la couche 28, 48 de grille et une anode, disposés comme sur la figure 1, aux potentiels souhaités.

Typiquement on peut obtenir des nanotubes répartis tous les 40 nm, ou même moins.

## REVENDICATIONS

1. Dispositif à émission de champs,  
5 comportant :

- une cathode (22, 30),  
- une couche isolante poreuse (26, 36),  
dont les pores contiennent des émetteurs (29)  
d'électrons,  
10 - une couche (28, 38, 48) conductrice, dite  
couche de grille.

2. Dispositif selon la revendication 1, une  
couche résistive (24, 32) étant disposée entre la  
15 cathode et la couche isolante poreuse.

3. Dispositif selon la revendication 1 ou  
2, les émetteurs d'électrons étant constitués de  
nanotubes (29) ou de nanofibres.

20 4. Dispositif selon l'une des  
revendications 1 à 3, les émetteurs d'électrons étant  
en carbone.

25 5. Dispositif selon l'une des  
revendications 1 à 3, les émetteurs d'électrons étant  
en un matériau métallique.

30 6. Dispositif selon la revendication 5, les  
émetteurs d'électrons étant en molybdène ou en  
palladium.

7. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, les émetteurs d'électrons étant en matériau émissif semiconducteur.

5

8. Dispositif selon la revendication 7, les émetteurs d'électrons étant en silicium.

9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, la couche isolante poreuse étant en alumine.

10 10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 9, les pores ayant un diamètre compris entre 5 nm et 25 nm.

11. Procédé de réalisation d'un dispositif à émission de champ, comportant :

- La formation d'une cathode (22, 30),
- 20 - La formation d'une couche isolante (26, 36) poreuse,
- La formation d'une couche (28, 38, 48) conductrice, dite couche de grille,
- La formation d'émetteurs d'électrons (29) dans les pores de la couche isolante.

12. Procédé selon la revendication 11, comportant en outre la formation d'une couche résistive (24, 32), entre la cathode et la couche isolante.

30

13. Procédé selon la revendication 12, la couche résistive étant en silicium amorphe.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, les émetteurs étant des nanotubes ou des nanofibres.

10 15. Procédé selon la revendication 14, les nanotubes étant obtenus par croissance catalytique pure ou avec plasma RF.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, les émetteurs étant en carbone.

15 17. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 14, les émetteurs d'électrons étant obtenus par dépôt électrochimique d'un métal émissif.

20 18. Procédé selon l'une des revendications 11 à 17, la couche isolante étant réalisée à partir d'une couche en aluminium.

25 19. Procédé selon la revendication 18, les pores étant réalisés par anodisation de la couche d'aluminium.

20 20. Procédé selon l'une des revendications 11 à 19, la cathode étant en nitrure de titane (TiN), ou en molybdène, ou en chrome, ou en nitrure de tantale (TaN).

13. Procédé selon la revendication 12, la couche résistive étant en silicium amorphe.

14. Procédé selon l'une des revendications 5 11 à 13, les émetteurs étant des nanotubes ou des nanofibres.

15. Procédé selon la revendication 14, les nanotubes étant obtenus par croissance catalytique pure 10 ou avec plasma RF..

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, les émetteurs étant en carbone.

15 17. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, les émetteurs d'électrons étant obtenus par dépôt électrochimique d'un métal émissif.

20 18. Procédé selon l'une des revendications 11 à 17, la couche isolante étant réalisée à partir d'une couche en aluminium.

25 19. Procédé selon la revendication 18, les pores étant réalisés par anodisation de la couche d'aluminium.

20 20. Procédé selon l'une des revendications 11 à 19, la cathode étant en nitrure de titane (TiN), ou en molybdène, ou en chrome, ou en nitrure de tantale 30 (TaN).

21. Procédé selon l'une des revendications 11 à 20, comportant en outre la formation d'une couche (34) de catalyseur entre la cathode et la couche isolante.

5

22. Procédé selon l'une des revendications 11 à 20, comportant en outre la formation d'une première couche (44) de catalyseur au fond des pores, avant formation de la couche de grille.

10

23. Procédé selon la revendication 22, une deuxième couche (45) de catalyseur étant formée dans les zones périphériques de l'ouverture des pores, la couche de grille (48) étant formée sur cette deuxième couche de catalyseur.

15

24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, le catalyseur étant en Nickel, ou en fer, ou en cobalt, ou en un oxyde de ces matériaux.

20

25. Procédé selon l'une des revendications 11 à 24, la couche de grille comportant un bicouche métallique.

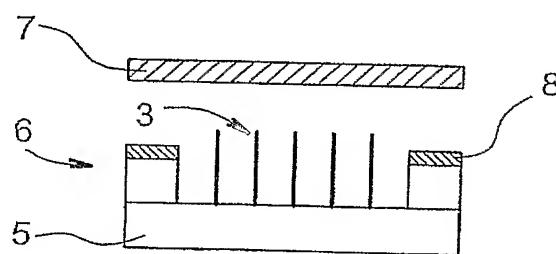


FIG. 1

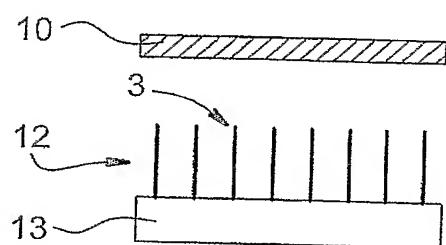


FIG. 2

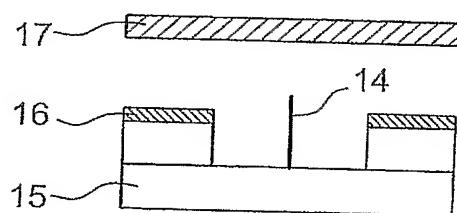


FIG. 3

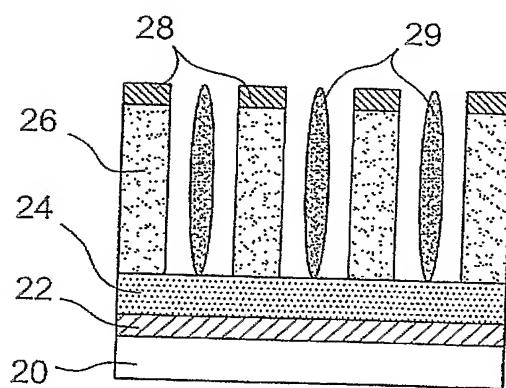
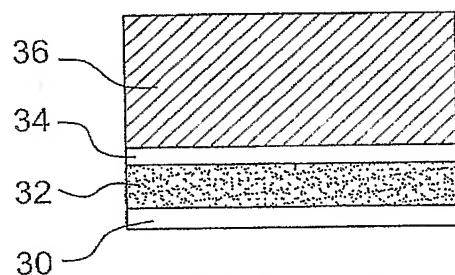
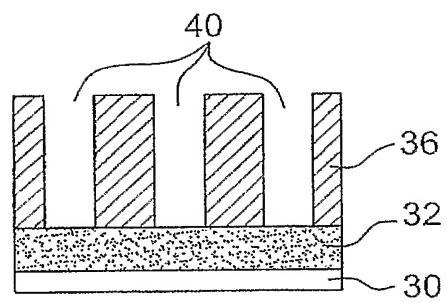
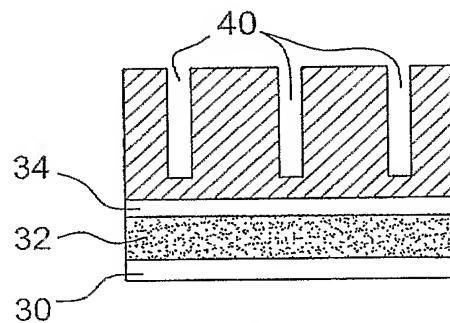
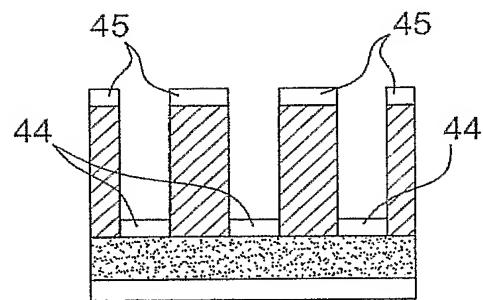
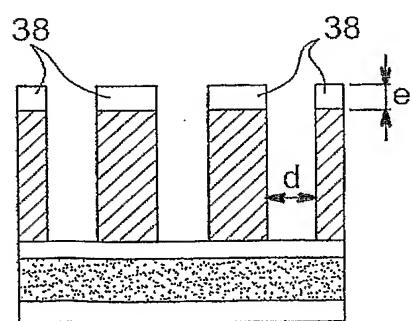
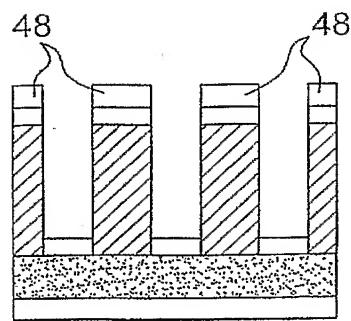


FIG. 4

**FIG. 5A****FIG. 6A****FIG. 5B****FIG. 6B****FIG. 5C****FIG. 6C**



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITE

### Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	B14506 PM - DD2658
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
DISPOSITIFS A EMISSION DE CHAMP.	
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	DIJON
Prénoms	Jean
Rue	Allée des Rousserolles
Code postal et ville	38800 CHAMPAGNIER
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	MOUREY
Prénoms	Bruno
Rue	6 rue des Peupliers
Code postal et ville	38500 COUBLEVIE
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	CLERC
Prénoms	Jean-Frédéric
Rue	Le Châtelard
Code postal et ville	38320 BRIE ET ANGONNES
Société d'appartenance	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



FR 004/050632

